

氮化镓基发光二极管产业化中的材料物理问题*

周均铭 陈弘 贾海强

(中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 北京 100080)

摘要 第三代半导体氮化镓化合物半导体已成为蓝光发光二极管的主流材料,国际上的产业化已成规模,国内也有多家处于中试阶段,由于氮化镓基材料中有如此多的问题没有解决,材料制备设备,器件工艺也极需改进及优化,这既给了中国科研人员及工程技术人员一个机遇,也使他们面临着严峻的挑战。

关键词 氮化镓 发光二极管 产业化 材料物理

MATERIAL PHYSICS PROBLEMS IN THE MASS PRODUCTION OF GaN BASED LED

ZHOU Jun-Ming CHEN Hong JIA Hai-Qiang

(State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The GaN based semiconductor, as the third generation of semiconductors, has been the main focus for blue light emitting diodes. Its production abroad has been greatly expanded but has only just started in China. In fact, scientists and engineers have to solve many problems and difficulties related to GaN based materials growth, device structure design and optimization of device processing, including modification of the MOCVD equipment to satisfy the requirements of high quality mass production. This is a great opportunity and challenge to the scientists and engineers in China.

Key words gallium nitride, light emitting diode, industrialization, material physics

正像从电子管向晶体管转化的固体微电子革命一样,自120年前爱迪生发明电灯以来的现代照明也面临着向固体光电二极管转变的照明革命,而且是一次绿色的革命,因为这将极大地减少能源的消耗和二氧化碳等温室气体的排放,保护我们赖以生存的地球。

固体发光二极管有高效率、长寿命、体积小、抗震性好、低电压、低功耗等优点,可以用于室内外白光照明、室内外大屏幕平板显示、背照明光源、汽车指示灯、交通信号灯、建筑轮廓灯等。对于红、黄光,AlInGaP四元材料早已产业化,但长期以来蓝绿光的材料始终没有解决,这样全色平板显示就不能实现,此外,白光可以通过蓝光、紫外光照射荧光粉(YAG)来实现。寻找蓝光这种短波长的光源材料就成为科学家们的努力目标。

1995年,日本的日亚化学工业公司的中村博士^[1]宣布成功地开发出了亮度高达2烛光的III-V氮化物蓝光发光二极管(LED),结束了多年来存在于III-V以及II-VI族化合物半导体材料中哪一体系将成为蓝光发光二极管主流材料的争论,也真正结束了没有原色蓝光固体发光光源的历史。由于利用氮化镓基材料可以制造出高效率、长寿命、低功

耗、高亮度的紫光、蓝光、绿光、白光发光二极管以及紫光、蓝光激光器,关于氮化镓材料和器件的研究和产业化生产已成为全球半导体产业的主流之一,实现全固态显示及固态照明已经成为全球的奋斗目标。

氮化镓基器件的发展关键取决于材料的质量。由于没有合适的氮化镓单晶衬底,也没有其他的晶格匹配衬底,氮化镓材料只能外延生长在失配衬底上。目前,国际上用得最多的是蓝宝石(Al_2O_3)和少量的SiC衬底。对于SiC衬底而言,虽然与GaN晶格失配较小(失配3%),在其上面外延的器件亮度最高,但因其衬底价格昂贵,只有生产SiC的Cree公司及Osram公司在使用。开发廉价的Si材料作为GaN的衬底成为人们梦寐以求的目标。最近的报道表明此项研究也有很大的进展。另外,关于GaN单晶的研究和探索也没有停止过,目前GaN单晶衬底的尺寸已超过1.5英寸,如果这一技术有所突破,则对实现超高亮度的发光二极管和GaN基的蓝、紫光激光器的工作会有很大推动。

* 国家高技术研究发展计划(课题编号:2002AA311182)资助项目
2002-04-15收到

世界上许多 LED 生产厂家均在进行蓝光 LED 的规模生产,并在不断扩大.在提高 LED 的性能方面有很大的投入.美国 Cree 公司一直从事利用 SiC 作衬底,生长 GaN 基材料,他们改进了器件的几何形状,减小了全内反射的损耗,使蓝光 LED 的亮度有很大提高,此外还使用了倒装芯片以增加光的抽取效率.目前该公司已在市场上推出 16mW(在 20mA 工作电流下)的蓝光器件,其正向电压为 3.7V.对于波长为 505nm 的交通绿器件,其功率已达到了 8mW.最近 Cree 公司还获得功率为 21mW,效率为 32% 的紫外 LED 的器件产品.对于 395nm 和 405nm 的 LED 管芯产品,其未封装的 LED 管芯的光子抽取效率的目标为 25%.

据统计,2000 年国际上 GaN 基发光二极管的销售额已达 6 亿美元.近两年,国内 GaN 基发光二极管的产业化也有了快速的发展.北京大学、清华大学、南昌大学、中国科学院半导体研究所、中国科学院物理研究所等单位都得到了企业支持,能够使用与国外相同的仪器设备进行氮化镓蓝光发光二极管的材料及器件工艺的研究和开发.其中清华大学、北京大学及中国科学院物理研究所还获得了国家“863”高科技计划的支持.

但迄今为止,国内的蓝光发光二极管还处于中试阶段,还没有形成规模生产.摆在国内科技人员及工程技术人员面前的任务是如何独立自主地发展氮化镓的民族工业,使中国产业在国际上有一席之地.所幸的是国内起步与国际相比尚不算太晚,关于氮化镓的材料生长、器件工艺、减薄、划裂片工序及封装技术都还未完全成熟,特别是氮化镓基材料有许多物理问题没有解决,这就给了中国科技工作者一个施展才能的难得机会.例如在蓝宝石衬底上生长的 GaN 基材料的位错密度为 10^6 — 10^{10} cm^{-3} ,有这么高的位错密度,还能有这么高的发光强度与效率,这对从事 GaAs 基材料的科研人员来说是不可思议的.此外,位错密度的高低对发光强度影响不大,只影响反向漏电流以及随着工作电流增加时的最大输出功率值.有文章指出这一现象是由于在 GaN 基材料中,在热效应作用下,位错的移动速度比 GaAs 基材料慢 10^{16} — 10^{20} 量级.也有文章指出在 GaN 中的位错不会形成非辐射复合中心,不影响发光效率,但这是一个还待深入研究的课题.

作为产业化生产 LED,实现替代现有的照明工具,价格则是一个极大的挑战.降低价格可以从两方面着手,一是增加材料的发光亮度和效率,另一是寻

找便宜的基底和更简单的工艺.虽然蓝宝石比 SiC 便宜,但由于蓝宝石是绝缘体,使得器件工艺复杂,加之蓝宝石与 SiC 的硬度都很大,减薄、抛光、划片、裂片都存在工艺费用高,影响成品率的因素多的问题.人们努力探索在 Si 上生长 GaN,但难以理解的是,即使用 X 衍射分析来表征的材料晶体质量与蓝宝石上生长的一样,但发光亮度却相差极大.这也使人们联想起分子束外延(MBE)方法生长的 GaN 材料与 MOCVD 生长的材料晶体质量一样,但前者生长的材料发光很弱这一难以解释清楚的现象.

在提高亮度方面,有很多制约因素,包括材料质量和器件工艺.若这些材料物理问题能较完美地解决,将对氮化镓基材料的产业化极有帮助.

氮化镓基材料中的压电效应和自发极化效应是制约发光强度的一个重要因素^[2].在蓝宝石(0001)衬底上生长 GaN 基材料时,由于 III 族元素(Ga, Al, In)和 V 族 N 元素电负性差很大,其单晶沿 0001 方向为极性面,即为 III 族元素(Ga, Al, In)面和 V 族元素的 N 面.而对于在(0001)面上生长的 GaN 基异质结,由于异质结两侧元素电负性的不同而产生的自发极化效应和由于晶格失配应力而产生的压电极化效应,使异质结界面处产生一定浓度的电荷,这些电荷在外延层中产生强度较高的内建电场,使能带弯曲倾斜,能级位置发生变化,使发光波长产生红移;同时,由界面电荷产生的电场还会使正负载流子在空间上分离,电子与空穴波函数交迭变小,使材料的发光效率大大降低,而失配应力限制了量子阱的厚度,导致材料的发光强度降低.此外,由于界面电荷的存在使得带有相反电荷的载流子被吸引到界面处形成二维电子气或空穴气,由于界面散射和载流子散射,使二维电子气或空穴气迁移率很低.由此可见,减弱极化效应对提高 GaN 基器件的光学、电学性能至关重要.

目前, GaN 基光学器件和异质结器件多采用 GaN/InGaN 量子阱结构.对于在(0001)面上生长的 GaN/InGaN 量子阱结构, InGaN 量子阱受到压应力,压电极化与自发极化方向相反,因此用 InGaAlN 四元材料^[3]作为势垒来代替 GaN,利用其晶格常数与带隙可以独立调节的优点,在确定带隙后,通过改变晶格常数来调整其与 InGaN 晶格的失配度,使压电极化效应部分或全部抵消自发极化效应,从而为提高量子阱的发光强度和二维电子气的迁移率提供了重要途径.国际上已经报道的 InGaAlN 的 p 型掺杂和 pn 结结构以及以 InGaAlN 作为势垒的 InGaN 量

子阱荧光的增强,也证明此方法是行之有效的。

LED的发光主要是来自镓氮量子阱层。该层由于相分离,会引起合金组分的不均匀。常规的GaN/InGaN材料生长是在低温、低速率下进行的,其晶体质量差,本底杂质浓度高,特别是势垒GaN的晶体质量差。采用表面活化剂方法,可以改善异质结界面的平整度,抑制杂质进入GaN/InGaN结构内,并有效提高晶体质量。

为了提高InGaN量子阱的发光强度,常采用高温条件下生长量子阱。即使In有机源的流量是Ga有机源的10倍左右,量子阱中In的含量也只有20%。为了抑制In在高温下的脱附^[4],在生长中可加大NH₃的流量。所以,衬底温度、In有机源的流量、NH₃的流量及分布均匀性都会影响量子阱中In组份的均匀性。特别在生长高In组份的量子阱如绿光发光二极管时,In的组份和均匀性问题变得更加突出。急待发展一种技术解决铟的表面脱附和量子阱光学质量的矛盾。

在GaAs材料的研究中,无论使用MOCVD和MBE技术,p型掺杂剂Zn和Be都有扩散系数大的问题,一直在不断的探索之中。而在氮化镓基材料中获得高浓度的p型掺杂更是制约发光器件性能提高的关键因素,科学工作者在这一问题上作出了很大的努力,现在认为Mg是可以选用的最佳材料^[5]。但由于在MOCVD生长氮化镓材料过程中,系统中高浓度的氢气氛围会对Mg掺杂产生钝化效应,即使在退火以后,也只剩一小部分掺杂剂具有活性。此外,Mg掺杂剂在GaN中的受主激活能很大,为使GaN基材料中的空穴浓度达到 $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上,掺杂量必须达到 10^{20} cm^{-3} ,而且必须在较低的生长温度下进行,这势必会影响GaN基材料的晶体质量。现在比较成熟的工艺是通过退火来打断Mg-H结合键^[6],即使这样,由于Mg的激活能大的影响,这种方法也不是太有效。解决的途径可采用双掺杂的方法,以降低Mg掺杂的受主激活能,此外,还可以采用含Al的三元及四元化合物,制作成超晶格以提高p型掺杂浓度及空穴迁移率。由于这一多量子阱形成了对光及载流子的限制层,从而也为提高量子效率作出了贡献。

对超亮度发光二极管的产业化,还存在一个与MOCVD生长过程有关的外延结构的优化,均匀性的改善以及缺陷控制的问题。由于制造GaN基LED材料的MOCVD中使用NH₃作为氮源,而在生长温度下,NH₃的分解效率很低,加之NH₃的高粘滞系数,

使得多片生产型的MOCVD设备的均匀性问题比AllnGaP基的材料突出得多。对蓝绿光LED材料性能及一致性的要求是由用途决定的,例如对室外全色LED显示板,为获得高质量画面,所要求的波长均匀性是很苛刻的,蓝光为5nm,而绿光为2nm。这一指标对现有的MOCVD技术是很大的挑战。

在规模生产中的另一个问题是管芯分离技术。与GaAs基材料不同,一般采用金刚石划片和裂片技术。由于蓝宝石衬底的硬度很大,一把金刚石只能划两片两英寸的蓝宝石,从而使得花费很大。此外,把蓝宝石裂成四方的管芯也是很困难的,因为蓝宝石是六度对称结构,在一个方向对上解理面后,在另一方向就是非解理面,在裂片时,在非解理面方向就很难沿表面划痕的方向断裂,从而造成许多管芯被破坏。人们试图把激光切割及金刚石刻划结合起来,以提高成品率。

除了上述两个主要问题外,由于蓝宝石为绝缘体,n与p电极必须在同一面引出,因此增加了一个台面刻蚀工艺。为避免在管芯封装时的电极引出过程中引起短路事故,必须引入一个钝化层,这些与GaAs基器件相比的额外工艺,也降低了成品率。管芯制作好后的测试也是一个大的问题,最好有一外观检测设备,可以把电极镀层剥落、划伤、钝化层不良、沾污、划坏或断裂的管芯挑走,以减轻测试仪的压力。这些技术还有待进一步发展及完善。另外,如何解决好器件的制作由实验室向产业化规模生产转化的问题,对我们是极大的挑战。

氮化镓基的发光器件有广阔的市场,国内在技术上已有一定基础,我们必须抓住这一时机,扎实地解决氮化镓中的诸多材料科学问题,发展有自己知识产权的技术,独立自主地在中国成功开创氮化镓基发光二极管这一高科技的新兴产业。

参 考 文 献

- [1] Nakamura. Science ,1998 ,281 :956
- [2] Im J S ,Kollme H ,Off J *et al.* Phys. Rev. B(Rapid communication) ,1998 ,57 :R9435
- [3] Zhang J P ,Yang J ,Simin G *et al.* Appl. Phys. Lett. ,2000 ,77 :2668
- [4] Piner E L ,Behbehani M K ,El-Masry N A *et al.* Appl. Phys. Lett. ,1997 ,70 :461
- [5] Nakamura S ,Iwasa N ,Senoh M *et al.* J. Appl. Phys. part 1 ,1992 ,31 :1258
- [6] Youn D H ,Lachab M ,Hao M *et al.* J. Appl. Phys. part 1 ,1999 ,38 :631